

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-129069

(P 2 0 0 3 - 1 2 9 0 6 9 A)

(43) 公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C10L 1/32		C10L 1/32	Z
B01J 3/00		B01J 3/00	A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全5頁)

(21) 出願番号	特願2001-328363 (P 2001-328363)	(71) 出願人	000004411 日揮株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成13年10月25日 (2001.10.25)	(72) 発明者	須山 千秋 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1 日揮株式会社内
		(72) 発明者	徳田 慎一 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1 日揮株式会社内
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイオマス水スラリー及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来有効利用が進んでいなかったセルロース系バイオマスを原料として、重油代替燃料として使用可能な高濃度バイオマス水スラリーを提供する。

【解決手段】 セルロース系原料を水の存在下、飽和蒸気圧以上の圧力で改質処理する改質工程、得られた改質反応物を固形成分と液体成分に分離する分離工程、分離工程で得られた固形成分を平均粒径を30 μm以下に粉砕する粉砕工程、前記固形成分に添加剤と、必要に応じて水を加えて混練する混練工程を有し、前記粉砕工程と前記混練工程とを同時又はこの順に逐次的に行うバイオマス水スラリーの製造方法、及び、水の存在下、飽和蒸気圧以上の圧力で改質され、平均粒径30 μm以下に粉砕されたセルロース系バイオマス固形成分を50質量%以上含有することを特徴とするバイオマス水スラリー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロース系バイオマス原料を水の存在下、飽和蒸気圧以上の圧力で改質処理を行う改質工程、改質工程で得られた改質反応物を固形成分と液体成分に分離する分離工程、

分離工程で得られた固形成分を粉砕手段により平均粒径を $30\mu\text{m}$ 以下に粉砕する粉砕工程、

前記固形成分に添加剤と、必要に応じて水を加えて混練する混練工程、を有し、前記粉砕工程と前記混練工程とを同時又はこの順に逐次的に行うバイオマス水スラリーの製造方法。

【請求項2】 セルロース系バイオマスが木質系バイオマスである請求項1記載のバイオマス水スラリーの製造方法。

【請求項3】 粉砕工程で粉砕された固形成分の平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下である請求項1または2記載のバイオマス水スラリーの製造方法。

【請求項4】 改質処理が、温度 $250\sim 380^\circ\text{C}$ 、時間 $5\sim 120$ 分で実施されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のバイオマス水スラリーの製造方法。

【請求項5】 混練工程で得られるバイオマス水スラリーの固形分濃度が $50\text{wt}\%$ 以上である請求項1ないし4のいずれかに記載のバイオマス水スラリーの製造方法。

【請求項6】 改質工程にかけられるセルロース系バイオマス原料があらかじめ破砕されていることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のバイオマス水スラリーの製造方法。

【請求項7】 破砕されたセルロース系バイオマス原料が水スラリーとして改質工程にかけられることを特徴とする請求項6記載のバイオマス水スラリーの製造方法。

【請求項8】 水の存在下、飽和蒸気圧以上の圧力で改質され、平均粒径 $30\mu\text{m}$ 以下に粉砕されたセルロース系バイオマス固形成分で 50 質量%以上含有することを特徴とするバイオマス水スラリー。

【請求項9】 固形分濃度が $55\sim 75$ 質量%であることを特徴とする請求項8記載のバイオマス水スラリー。

【請求項10】 固形成分の平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項8又は9記載のバイオマス水スラリー。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、セルロース系バイオマス水スラリー化する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 石炭等の固体燃料は粉体化し、水と添加剤を加えてスラリー化すると、ハンドリングが容易となるので注目されている。スラリー化燃料としては、その取り扱い性、発熱量、燃焼効率等の点から、 $1,500$

c p以下(回転粘度計、 25°C 、シアレート $100[1/\text{sec}]$ の値、以下同様)、発熱量 $4,000\text{kcal/kg}$ 以上であることが要望されている。一方、化石燃料大量消費による炭酸ガス排出量の増加は、地球温暖化の大きな要因となっており、炭酸ガス排出量の削減を迫られている。木材等をはじめとしたバイオマスは、炭酸ガス排出ゼロと見なされる非化石自然エネルギーであり、灰分、硫黄分が極めて少ないため、燃焼設備の建設コストが低減可能である。又、間伐材、木材加工木屑、街路樹剪定材、バガス、稲わら、古紙等は多くが利用されずに廃棄あるいは有料で処分されている状況にあり、これらを燃料にできれば未利用有機性資源の有効利用となる。しかし上記未利用有機資源は種々の形状の固体であり、これを石炭におけるように液化、あるいはスラリー化できれば利用範囲が大幅に広がることが期待される。

【0003】 このような観点から、1990年の第15回石炭スラリー会議で、ノースダコタ大学エネルギー・環境研究センターから、木材を熱水処理することによりスラリー燃料を得たことが報告されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ノースダコタ大学から報告されたスラリーの固形分濃度は最大 47 質量%程度しかなく、これ以上の濃度ではスラリー化できないものであった。即ち、固形分濃度が 47 質量%程度であると、このスラリーの発熱量は $3,400\text{kcal/kg}$ 程度でしかなく、発熱量向上のため、固形分濃度をそれ以上高めようとすると固体状になり、スラリーとしての取り扱いができなくなってしまうものであった。本発明者等はこのような状況に鑑み、鋭意検討した結果、セルロース系バイオマス原料として、重油代替燃料として使用可能な高濃度バイオマス水スラリーを得る方法を見出し、本発明に到達した。

【0005】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明の要旨は、セルロース系バイオマス原料を水の存在下、飽和蒸気圧以上の圧力で改質処理を行う改質工程、改質工程で得られた改質反応物を固形成分と液体成分に分離する分離工程、分離工程で得られた固形成分を粉砕手段により平均粒径を $30\mu\text{m}$ 以下に粉砕する粉砕工程、前記固形成分に添加剤と、必要に応じて水を加えて混練する混練工程を有し、前記粉砕工程と前記混練工程が同時又はこの順に逐次的に行うバイオマス水スラリーの製造方法にあり、さらに、水の存在下、飽和蒸気圧以上の圧力で改質され、平均粒径 $30\mu\text{m}$ 以下に粉砕されたセルロース系バイオマス固形成分で 50 質量%以上含有することを特徴とするバイオマス水スラリーにある。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明のバイオマス水スラリーの製造方法において、用いられるセルロース系バイオマス

原料としては間伐材、おがくず、チップ、端材などの木材加工木屑、街路樹剪定材、木質建築廃材、樹皮、流木等の木質系バイオマス；稲わら、麦わら、バガス等の草類からのバイオマス；古紙等のセルロース製品からのバイオマス等を例示でき、セルロースを原料として使用可能な程度含むものであれば、汚泥、畜糞、農業廃棄物、都市ゴミ等も用いることができる。上記のセルロース系バイオマスの中では木質系バイオマスが好ましい。改質工程にかけられるセルロース系バイオマス原料は、あらかじめ破碎されて、例えば 50 mm 以下、より好ましくは 5 mm 以下、さらに好ましくは 1 mm 以下になっていることが好ましく、水等の水性媒体でスラリー化された状態で改質工程にかけられることが好ましい。

【0007】本発明のバイオマス水スラリーの製造方法において、改質工程は、セルロース系バイオマス原料の酸素含有量を減少させて、燃料としての発熱量を向上させる工程であり、水の存在下、飽和蒸気圧以上の圧力で所定時間所定の温度範囲におくことにより改質処理を行う。セルロース系バイオマス原料に添加する水の量は、セルロース系バイオマス原料が元々含有する水分量によっても異なるが、セルロース系バイオマス原料に対して質量（ドライベース）で、1～20 倍程度加えるのが好ましく、5～15 倍程度とするのがより好ましい。この水としては、後述の分離工程において、改質反応物から分離された液体を循環使用してもよい。改質工程における処理温度は 250～380℃であることが好ましく、270～350℃であることがより好ましい。操作圧力としては、水の飽和蒸気圧より 0.5～5 MPa 高くするのが好ましく、1～3 MPa 高くするのがより好ましい。

【0008】改質工程における処理時間は特に限定されるものではないが、5分～120分であることが好ましく、10～60分であることがより好ましい。この処理時間は処理温度とのかねあいであり、処理温度が高ければ短い処理時間とすることができ、処理温度が低ければ処理時間をより長くとればよい。改質工程は、オートクレーブなどを用いたバッチ処理であってもよく、1つ又は2以上の反応帯域からなる連続式反応装置であってもよい。改質工程においては、上記温度範囲に保ち、装置内では加圧熱水で保持されている条件が必要であり、かつ冷却して常圧に戻す落圧システムが必要である。

【0009】改質工程により得られる改質反応物は、分離工程において、固体成分と液体成分とに分離される。本発明の分離工程では、固体成分を液体成分から分離するのみでなく水分含有量が多い場合には必要に応じて実施する乾燥も含み、固形分濃度 50 質量%以上、好ましくは 70 質量%以上になるように脱水される。分離された液体成分は、改質工程に用いる水として戻してもよい。分離工程における固体成分と液体成分の分離は、葉状濾過器、フィルタープレス、圧搾機、遠心ろ過機、遠

心分離機など通常分離に用いられるものであればどのような装置を用いてもよい。この分離は取り扱える範囲であれば高温の状態で行ってもよく、常温で行ってもよい。

【0010】分離工程で液体成分を除去し、必要固形分濃度まで脱水した固体成分は、次に平均粒径が 30 μm 以下になるように粉碎手段により粉碎される。又、脱水率が不足する場合は、加熱乾燥法等で、必要固形分濃度まで乾燥する。粉碎手段としては、ボールミル、ロッドミル、ハンマーミル円盤摩砕式粉碎器、流体エネルギーミル、あるいはこれらの2種以上の組み合わせ等を用いることができる。粉碎は、乾式粉碎でも湿式粉碎でもよいが、エネルギー効率の観点から湿式粉碎が望ましい。粉碎物の平均粒径は、20 μm 以下であることが好ましく、15 μm 以下であることがより好ましく、10 μm 以下であることがさらに好ましい。この平均粒径は、マイクロトラック（FSA型、日機装社製）で測定して得られる平均粒径を指す。

【0011】粉碎は、1段の粉碎でその平均粒径が 30 μm 以下の粉碎物が得られた場合には、混練工程に送ってもよい。1段の粉碎でその平均粒径が 30 μm 以下にならない場合には、さらに再粉碎して平均粒径が 30 μm 以下になるようにしてもよい。再粉碎は、一定粒径で篩別し、篩下の粒子は混練工程に送り、篩上の粗大粒子を粉碎するクローズシステムでもよい。

【0012】次いで、混練工程において、粉碎された固形成分に添加剤と、必要に応じて水を加えて混練し、バイオマス水スラリーを得る。粉碎された固形成分に添加する添加剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤などを単独で、または組み合わせて用いられ、得られた粉碎固形物の性状に合わせて適宜選択される。

【0013】アニオン系界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、高級アルコール硫酸エステル塩、ノニオンエーテル硫酸エステル塩、オレフィン硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル（アルキルフェノール）硫酸エステル塩、アルキルアリルスルホン酸塩、二塩基酸エステルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、アシルザルコシネート等が使用され、カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アミン塩、アルキルピリジニウム硫酸塩などが使用される。

【0014】ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムク

ロライド、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、脂肪族アルコールポリオキシエチレンエーテル、多価アルコール脂肪酸エステル、脂肪酸のエタノールアמיד等が用いられ、両性界面活性剤としては、アルキルベタイン等が使用される。

【0015】この添加剤の正味成分量は粉碎固形成分に対して0.03質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以下であることがより好ましい。この添加剤の添加にあたって、水をも添加する場合は、添加剤が所定量になるように添加剤を水に添加し、水と添加剤の混合物を固形成分と混練してもよく、水と固形成分と、添加剤を同時に混合して混練してもよい。混練機としては、種々のタイプが適用可能であるが、攪拌力の強いタイプがより望ましい。

【0016】粉碎工程と混練工程は、上述のように、粉碎工程で固形成分を粉碎し、粉碎された固形物を混練工程に投入してもよく、粉碎工程と混練工程を同時に行ってもよい。混練、又は粉碎と同時に混練されて得られるバイオマス水スラリーは、固形分濃度が高いほど熱量が高くなるので、可能な限り高濃度である必要があり、固形分濃度としては、50wt%以上であることが好ましく、55wt%以上であることがより好ましく、60wt%以上であることがさらに好ましい。一方で、バイオマス水スラリーは、パイプ輸送を可能とするため、低粘度であること、即ち、1,500cp以下であることが好ましく、1,000cp以下であることがより好ましい。

【0017】混練によるバイオマスの水スラリー化にあたっては、所望のバイオマス水スラリーの固形分濃度より固形分濃度が高い改質粉碎バイオマスを用い、この改質粉碎バイオマスを混練しながら徐々に添加剤含有水または添加剤と水を少量ずつ加え、粘度が急激に低下したところで水の添加を停止すると、改質バイオマスを過度に水で希釈することがないので好ましい。

【0018】上記のようにして得られるバイオマス水スラリーは、高固形分濃度で、重油や石炭の代替燃料として十分な熱量を有するものであり、パイプ輸送が可能な粘度のスラリーとなる。また、このスラリーは長期間保存してもスラリー中の固形分と液体の分離が運用上問題となる程度まで生じることなく、安定に保存できるものとなる。さらに、このバイオマス水スラリーは従来有効利用されていなかった間伐材、おがくず、チップ、端材などの木材加工木屑、街路樹剪定材、木質建築廃材、樹皮、流木等の木質系バイオマス；稲わら、麦わら、バガス等の草類からのバイオマス；古紙等のセルロース製品からのバイオマスを原料とするので、資源の有効利用にもなり、炭酸ガス排出ゼロと見なされる非化石自然エネルギーであり、炭酸ガスの増加などの環境問題に対する有効な対策の一つとなる。また、灰分、硫黄分が極めて少ないため、燃料設備の建設コストが低減可能となる。

【0019】

【実施例】（実施例1）木材として、乾燥したアカシアマンギウムを粒径1mm以下に破碎したもの350gに水3,300gを加え、攪拌混合して、10リットルのオートクレーブに投入し、室温から、3時間かけて330℃まで昇温し、圧力を15.6MPaに調節して、改質処理を行った。この状態で10分間維持し、次いで3時間かけて80℃まで降温して黒色のスラリーを得た。このスラリーをスッチェでろ過し、得られた固形成分を乾燥して黒色の粉体158gを得た。この粉体50gを1リットルボールミルで30時間かけて粉碎し、40gの微細粉を回収した。この微細粉につき、マイクロトラック（FSA型、日機装社製）で粒径分布を測定したところ、平均粒径が8.2μmであった。この微細粉40gを混練しながらこれに界面活性剤（NSF、第一工業製薬社製）2質量%含有する水を徐々に添加し、スラリー粘度が急激に小さくなったところで水の添加を終了して、高粘性のスラリーを得た。このスラリーの固形分濃度は67質量%であり、粘度は770cpであった。このスラリーは常温で2ヶ月保存した後もスラリー状であった。このバイオマス水スラリーを液滴の燃焼過程を観察する燃焼試験炉の燃料として使用したところ、重油代替燃料として充分使用に耐えるものであることがわかった。また、灰分が1%以下であり、硫黄分を含まない点で、重油より優れていた。

【0020】（実施例2）乾燥して粒径1mm以下に破碎したアカシアマンギウムを470gと、水4,300gを用い、改質処理の設定温度、設定圧力を300℃、11MPaとして改質処理した以外は実施例1と同様にしてスラリーを得た。ボールミルでの粉碎後の微細粉の平均粒径は10.3μmであった。混練後に得られたスラリーの固形分濃度は66質量%であり、スラリーの粘度は830cpであった。このスラリーは常温で2ヶ月保存した後もスラリー状であった。また、このスラリーは燃料としての特性も実施例1のバイオマス水スラリーと同等であった。

【0021】（実施例3）乾燥して粒径1mm以下に破碎したアカシアマンギウムを290gと、水2,700gを用い、改質処理の設定温度、設定圧力を350℃、18.8MPaとして改質処理した以外は実施例1と同様にしてスラリーを得た。ボールミルでの粉碎後の微細粉の平均粒径は9.5μmであった。混練後に得られたスラリーの固形分濃度は68.5質量%であり、スラリーの粘度は、990cpであった。このスラリーは常温で2ヶ月保存した後もスラリー状であった。

【0022】（実施例4）乾燥して粒径1mm以下に破碎した杉を430gと、水3,600gを用い、改質処理の設定温度、設定圧力を270℃、14MPaとして改質処理した以外は実施例1と同様にしてスラリーを得た。ボールミルでの粉碎後の微細粉の平均粒径は11.

3 μm であった。混練後に得られたスラリーの固形分濃度は67質量%であり、スラリーの粘度は770 c pであった。このスラリーは常温で2ヶ月保存した後もスラリー状であった。また、このスラリーは燃料としての特性も実施例1のバイオマス水スラリーと同等であった。

【0023】(実施例5) 乾燥して粒径1 mm以下に破碎したアカシアマンギウム460 gを用い、水の代わりに、実施例2及び実施例3の改質処理スラリーのろ過で得られたろ液3, 200 gを用い、改質処理の設定温度、設定圧力を330℃、18 MPaとして改質処理した以外は実施例1と同様にしてスラリーを得た。ボールミルでの粉碎後の微細粉の平均粒径は11 μm であった。混練後に得られたスラリーの固形分濃度は70質量%であり、スラリーの粘度は1,100 c pであった。このスラリーは常温で2ヶ月保存した後もスラリー状であった。

【0024】(実施例6) 乾燥したアカシアマンギウムを粒径1 mm以下に粉碎したもの470 gに水4, 300 gを用い、改質処理の設定温度、設定圧力を300℃、11 MPaとして改質処理した。また、保持時間を60分とした以外は実施例1と同様にしてスラリーを得た。改質処理により、223 gの黒色粉体が得られた。ボールミルでの微細粉の平均粒径は9.9 μm であった。混練後に得られたスラリーの固形分濃度は70質量%であり、スラリーの粘度は940 c pであった。このスラリーは常温で2ヶ月保存した後もスラリー状であった。

【0025】(比較例1、実施例7～9) 実施例2と同様に、乾燥したアカシアマンギウムを粒径1 mm以下に粉碎したもの470 gに水4, 300 gを用い、改質処理の設定温度、設定圧力を300℃、11 MPaとして改質処理した以外は実施例1と同様にして黒色粉体を得た。これをボールミルで微粉碎し、4時間後(比較例

1)、8時間後(実施例7)、16時間後(実施例8)及び32時間後(実施例9)に各50 gの産物を得た。それぞれの平均粒径は、35.2、25.6、15.1、10.3 μm であった。これらを同一条件でスラリー化した時の、固形分濃度はそれぞれ47、55、60、66質量%であり、4時間粉碎後のスラリー(比較例1)は、数日後には固体が沈みスラリーではなかった。他のスラリー(実施例7～9)は常温で2ヶ月保存した後もスラリー状であった。

【0026】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のバイオマス水スラリーは、高固形分濃度で、重油や石炭の代替燃料として十分な熱量を有するものであり、パイプ輸送が可能な粘度のスラリーとなる。また、このスラリーは長期間保存してもスラリー中の固形分と液体の分離が生じることなく、安定に保存できるものとなる。さらに、このバイオマス水スラリーは従来有効利用されていなかった間伐材、おがくず、チップ、端材などの木材加工木屑、街路樹剪定材、木質建築廃材、樹皮、流木等の木質系バイオマス；稲わら、麦わら、バガス等の草類からのバイオマス；古紙等のセルロース製品からのバイオマスを原料とするので、資源の有効利用にもなり、炭酸ガス排出ゼロと見なされる非化石自然エネルギーであり、炭酸ガスの増加などの環境問題に対する有効な対策の一つとなる。また、灰分、硫黄分が極めて少ないため、燃焼設備の建設コストが低減可能となる。また、本発明のバイオマス水スラリーの製造方法によれば、上記の従来有効利用が進んでいなかったセルロース系バイオマスを原料として、高固形分濃度で重油や石炭代替燃料として十分な熱量を有し、長期間保存してもスラリー特性を失わず、パイプ輸送が可能な粘度のスラリーを安定に得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 鶴井 雅夫
神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-1 日揮株式会社内

(72)発明者 須藤 良孝
茨城県東茨城郡大洗町成田町2205 日揮株式会社技術研究所内

(72)発明者 片桐 務
茨城県東茨城郡大洗町成田町2205 日揮株式会社技術研究所内